

550,910

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/087808 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 23/26,
C08F 8/30, C10L 1/22, C10M 149/12, 133/54, 141/06,
C10L 10/06, C09D 11/02

(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER
(GBR); Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003425

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. März 2004 (31.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(30) Angaben zur Priorität:
103 14 809.4 1. April 2003 (01.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGEMANN,
Marco [DE/DE]; Theodor-Mommsen-Strasse 13, 68766
Hockenheim (DE). SCHWAHN, Harald [DE/DE];
Schlossstrasse 68, 69168 Wiesloch (DE). POSSELT,
Dietmar [DE/DE]; Ziegelhäuser Landstr. 7, 69120 Hei-
delberg (DE). FEHR, Erich, K. [DE/DE]; Espenauer
Strasse 59, 34246 Vellmar (DE). WETTLING, Thomas
[DE/DE]; Trifelsring 11, 67117 Limburgerhof (DE).
DIEHL, Klaus [DE/DE]; Luitpoldstrasse 24, 67454 Has-
sloch (DE). SCHMIDTKE, Helmut [DE/DE]; Hofweg
29a, 64625 Bensheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYALKENE AMINES WITH IMPROVED APPLICATIONAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung: POLYALKENAMINE MIT VERBESSERTEN ANWENDUNGSEIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to polyalkene amine formulations comprising at least one polyalkene amine in a solvent. Said formulations have improved applicational properties, especially at low temperatures. The invention also relates to a method for the production of said formulations, in addition to the use thereof in fuel and lubrication compositions, especially fuels, in order to improve the effects of said fuel on the cleaning of the inlet system.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polyalkenamin-Formulierungen, umfassend wenigstens ein Polyalkenamin in einem Lösungsmittel, mit verbesserten anwendungseigenschaften, insbesondere verbesserten Tieftemperatureigenschaften; ein Verfahren zur Herstellung solcher Formulierungen sowie die Verwendung dieser Formulierungen in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere Kraftstoffen, zur Verbesserung der Einlasssystem-reinigenden Wirkung solcher Kraftstoffe.



WO 2004/087808 A1

Polyalkenamine mit verbesserten Anwendungseigenschaften

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Polyalkenamin-Formulierungen, umfassend wenigstens ein Polyalkenamin in einem Lösungsmittel, mit verbesserten Anwendungseigenschaften, insbesondere verbesserten Tieftemperatureigenschaften; ein Verfahren zur Herstellung solcher Formulierungen sowie die Verwendung dieser Formulierungen in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere Kraftstoffen, zur Verbesserung der Einlasssystem-reinigenden Wirkung solcher Kraftstoffe.
- 10

Stand der Technik:

- Vergaser und Einlasssysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden durch Verunreinigungen stark belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden. Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so dass das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger wird und damit die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden. Steigender Benzinverbrauch ist die Folge.
- 15
- 20

- Es ist bekannt, dass zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergasern bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z. B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978). Derartige grenzflächenaktive Kraftstoffadditive werden im Allgemeinen als "Detergenzien" bezeichnet. Im Bereich der Schmierstoffzusammensetzungen werden oftmals sogenannte "Dispergatoren" als grenzflächenaktive Additive eingesetzt, wobei diese teilweise auch für den Einsatz als Detergenzien in Kraftstoffzusammensetzungen geeignet sind.
- 25
- 30

Polyalkenamine gehören zu den am weitesten verbreiteten Kraftstoffadditiven. Sie zählen zur Gruppe der Detergensadditive und zeichnen sich durch eine hervorragende

reinhaltende bzw. reinigende Wirkung im Motor, insbesondere in den Kraftstoffeinlasssystemen des Motors aus.

5 Polybutyl- und Polyisobutylamine, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen sind beispielsweise aus der EP-A 0 244 616 und der EP-A 0 277 345 bekannt. Auf die Offenbarung dieser Druckschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

10 Polyalkenamine, wie die oben erwähnten Polybuten- oder Polyisobutenamine, werden gewöhnlich nicht in Substanz sondern in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösungsmittels produziert. Dieses wird nach Beendigung der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch nicht entfernt. Da es die Verbrennungsprozesse im Motor nicht stört, verbleibt es im eigentlichen Kraftstoff-Additiv.

15 Herkömmliche lösungsmittelhaltige Polyalkenamin-Produkte weisen jedoch Probleme hinsichtlich ihres Tieftemperatur-Verhaltens auf. So zeigen sie eine Neigung zur Ausbildung von Sedimentationen aufgrund der Auskristallisation von Paraffinkomponenten aus dem Lösungsmittel.

20 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neuartige Polyalkenamin-Formulierungen mit verbesserten Tieftemperatureigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Kurze Beschreibung der Erfindung:

25

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass durch geeignete Auswahl von Lösungsmitteln eine Polyalkenamin-Formulierung bereitgestellt werden kann, welche deutlich verbesserte Anwendungseigenschaften, insbesondere Tieftemperatureigenschaften aufweist.

30

Diese verbesserten Tieftemperatureigenschaften finden ihren Ausdruck in einem niedrigeren Cloud Point (CP), einem niedrigeren Pour Point (PP) und/oder einer verbesserten Tieftemperatur-Lagerstabilität.

Trotz einer Veränderung des Lösungsmittelsystems wurde überraschenderweise festgestellt, dass hinsichtlich der großtechnischen Herstellung keinerlei Veränderungen der vorhandenen Produktionsanlagen oder der eingesetzten Katalysatoren erforderlich sind. Bei gleichem Volumenstrom erlaubt die vorliegende Erfindung die Herstellung einer deutlich höheren Menge des als Additiv eigentlich wirksamen Polyalkenamins. Bei gleicher eingesetzter Additivmenge (Polyalken gelöst in Lösungsmittel) wurden in Motorversuchen deutlich bessere Wirksamkeiten im Vergleich zu Additiven gemäß Stand der Technik erzielbar.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft eine Polyalkenamin-Formulierung, umfassend wenigstens ein Polyalkenamin in einem Lösungsmittel, wobei die Formulierung wenigstens eine der folgenden Tieftemperatureigenschaften aufweist:

- a) Cloud Point (bestimmt nach DIN ISO 3015 bzw. DIN EN 23015) kleiner oder gleich -28°C ;
- b) Pour Point (bestimmt nach DIN ISO 3016) kleiner oder gleich -27°C ; und/oder
- c) im wesentlichen keine kristallinen Ausfällungen nach Lagerung bei einer Temperatur im Bereich von etwa -10 bis -40°C , wie z.B. bei etwa -30 oder -35°C , bestimmt nach einer Lagerung von etwa 1 Tag bis 6 Wochen, wie z.B. 5, 10, 20 oder 30 Tagen.

Vorzugsweise weist die Formulierung einem Pour Point im Bereich von -27 bis -55°C , wie z.B. -30 bis -50°C und/oder einem Cloud Point im Bereich von etwa -28 bis -51°C , wie z.B. -33 bis -45°C auf.

Vorzugsweise besitzt das Lösungsmittel eine Dichte (15°C , ASTM D 4052, EN ISO 12185-1996) im Bereich von etwa 650 bis 900, wie z.B. etwa 720 bis 820 oder 740 bis 810 kg/m^3 und /oder eine Viskosität (20°C , ASTM D 445) im Bereich von etwa 1,0 bis 5,0, wie z.B. etwa 1,6 bis 2,0 oder 1,7 bis $1,9\text{ mm}^2/\text{s}$, aufweist.

Das Lösungsmittel ist insbesondere ausgewählt unter linearen, verzweigten, oder cyclischen, im wesentlichen gesättigten C_6 - C_{20} -Kohlenwasserstoffen und Gemischen davon. „Im wesentlichen gesättigt“ bedeutet, dass ein untergeordneter Anteil, wie z.B. $<1\text{ Gew.}\%$ oder $<0,1\text{ Gew.}\%$ oder $<0,01\text{ Gew.}\%$ ungesättigte aromatische oder nicht-aromatischen Bestandteile enthalten sein können.

Vorzugsweise ist das Lösungsmittel ausgewählt unter
L1) wenigstens einem n- oder iso- C_{10} - C_{14} -Paraffin,
L2) wenigstens einem C_{10} - C_{14} -Naphthen,

oder Gemischen davon, wobei obei L1 und L2 in einem Mischungsverhältnis von 10:90 bis 90:10 enthalten sein können.

5 Der Polyalkenteil des in der Formulierung enthaltenen Polyalkenamins ist das Polymerisationsprodukt von gleichen oder verschiedenen, geradkettigen oder verzweigten C₂-C₆-Olefin-Monomeren, welche in dem Polymer vorzugsweise statistisch einpolymerisiert sind.

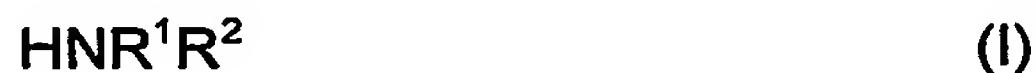
10 Das zur Herstellung des Polyalkenamins verwendete Polyalken weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von etwa 200 bis 10.000, wie z.B. etwa 500 bis etwa 5000 oder etwa 800 bis 1200, oder 850 bis 1100, wie z.B. etwa 1000, auf.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polyalken von i-Buten oder einem i-Buten-haltigen Monomerengemisch, wie z.B. einem Gemisch i-Buten und bis zu etwa 20 Gew.-% n-Buten, abgeleitet. Vorzugsweise ist das Polyalken ein Polyisobuten (PIB).

20 In einer weiteren besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Formulierung ist das Polyalkenamin ein Polyisobutenamin (PIBA), das von einem Polyisobuten mit wenigstens einem der folgenden Eigenschaften abgeleitet ist:

- a) Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf Polyisobuten;
- b) Polyisobutenpolymergerüst aus mindestens 85 Gew.-% Isobuteneinheiten;
- c) Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 7.

25 Insbesondere ist das Polyalkenamin das Reaktionsprodukt eines Polyalkens mit einem Amin der folgenden allgemeinen Formel I



30

worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für H, einen C₁-C₁₈-Alkyl-, C₂-C₁₈-Alkenyl-, C₄-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkyl-aryl-, Hydroxy-C₁-C₁₈-alkyl-, Poly(oxyalkyl)-, Polyalkylenpolyamin- oder einen Polyalkyleniminrest stehen; oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind, für einen heterocyclischen Ring stehen.

35

40 Das erfindungsgemäß eingesetzte PIBA ist vorzugsweise das Reaktionsprodukt der Hydroformylierung von reaktivem PIB, d.h. welches wenigstens obiges Merkmal a) erfüllt, und der anschließenden reduktiven Aminierung des Oxoprodukts.

Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung ist auch darin zu sehen, dass die Formulierung als Lösungsmittel das Prozesslösungsmittel der Hydroformylierung und anschließenden reduktiven Aminierung von reaktivem PIB noch enthalten kann, ohne die Funktionalität des Additivs negativ zu beeinflussen.

5

Eine weitere, besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine PIBA-Formulierung, enthaltend PIBA in einem Gemisch, umfassend ein Lösungsmittel gemäß obiger Definition, wobei PIBA in einem Anteil von wenigstens etwa 63 Gew.-%, insbesondere wenigstens etwa 65 Gew.-%, wie z.B. 65 bis 99 oder 65 bis 85 oder 65 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, enthalten ist.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, umfassend in einer Hauptmenge eines Kraft- oder Schmierstoffs einen wirksamen Anteil einer Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche. So kann beispielsweise die erfindungsgemäße Formulierung einem Kraftstoff in einem Anteil von etwa 10 bis 10000, wie z.B. etwa 20 bis 5000 ppm zugesetzt werden. Schmierstoffen können die Formulierungen in Anteilen von etwa 1 bis 15 Gew.-%, wie z.B. etwa 2 bis 10 Gew.-% zugesetzt werden.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung einer Formulierung gemäß obiger Definition als Additiv für Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, oder als Additiv für Drucktinten; insbesondere die Verwendung als Additiv zur Verbesserung der Einlasssystem-reinigenden Wirkung eines Ottokraftstoffs.

20

Gegenstand der Erfindung sind auch Additivpakete, umfassend eine Formulierung gemäß obiger Definition gegebenenfalls in Kombination mit wenigstens einem weiteren Co-Additiv.

25

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung eines Lösungsmittels L1, L2 oder Gemisches von L1 und L2 gemäß obiger Definition zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens eines Polyalkenamins, insbesondere von PIBA, gemäß obiger Definition.

30

Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyalkenamin-Formulierung, wobei man

35

- a. ein Polyalken gemäß obiger Definition in einem Lösungsmittel gemäß obiger Definition löst;
- b. die Lösung in an sich bekannter Weise in Gegenwart von CO und H₂ hydroformyliert; und
- c. das dabei erhaltene Oxoprodukt in Gegenwart eines Amins gemäß obiger Formel I hydrierend aminiert.

40

Vorzugsweise stellt man in Stufe a) eine Polyalken-Lösung her, deren Lösungsmittelanteil höchstens etwa 40 Gew.-%, wie z.B. < 39 oder < 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung beträgt.

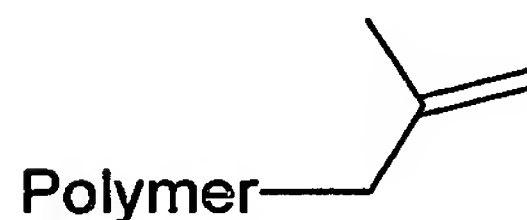
5

Detaillierte Beschreibung der Erfindung:

A) Das Polyalkenamin

- 10 Erfindungsgemäß werden insbesondere solche Polyalkenamine verwendet, deren Polyalkenteil das Polymerisationsprodukt von gleichen oder verschiedenen, geradkettigen oder verzweigten C₂-C₆-Olefin-Monomeren ist. Beispiele für geeignete Monomere sind dabei Ethylen, Propylen, 1-Buten, i-Buten, 1-Penten, 2-Methylbuten, 1-Hexen, 2-Methylpenten, 3-Methylpenten, 4-Methylpenten. Das Polyalken weist dabei ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von etwa 200 bis 10.000 auf.

- Besonders bevorzugte Polyalkenamine sind aber abgeleitet von Polyisobutenen. Besonders geeignete Polyisobutene sind sogenannte "hochreaktive" Polyisobutene, die sich durch einen hohen Gehalt an terminal angeordneten Doppelbindungen auszeichnen. Terminal angeordnete Doppelbindungen sind dabei alpha-olefinische Doppelbindungen des Typs



- 25 welche zusammen auch als Vinyliden-Doppelbindungen bezeichnet werden. Geeignete hochreaktive Polyisobutene sind beispielsweise Polyisobutene, die einen Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von größer 70 Mol-%, insbesondere größer 80 Mol-% oder größer 85 Mol-% aufweisen. Bevorzugt sind insbesondere Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche hochreaktiven Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht in dem oben genannten Bereich auf. Darüber hinaus können die hochreaktiven Polyisobutene eine Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 7, insbesondere von etwa 1,1 bis 2,5, wie z.B. von kleiner 1,9 oder kleiner 1,5, aufweisen.

35

Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n .

5 Besonders geeignete hochreaktive Polyisobutene sind z.B. die Glissopal-Marken der BASF AG, insbesondere Glissopal 1000 ($M_n = 1000$), Glissopal V 33 ($M_n = 550$) und Glissopal 2300 ($M_n = 2300$) und deren Mischungen. Andere zahlenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche eingestellt werden.

10

Die Polyalkenkomponente wird zur Herstellung des Polyalkenamins in an sich bekannter Weise aminiert.

15

Ein bevorzugtes Verfahren erfolgt dabei über die Herstellung eines Oxo-Zwischenprodukts durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung in Gegenwart einer geeigneten Stickstoffverbindung.

20

Geeignete Amine sind insbesondere Verbindungen der Formel I, d.h. HNR^1R^2 . R^1 und R^2 können darin unabhängig voneinander stehen für:

(1) H;

(2) einen C_1 - C_{18} -Alkylrest; als Beispiele für geeignete Alkylreste sind zu nennen geradkettige oder verzweigte Reste mit 1 bis 18 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, n-, i-, sec.- oder tert.-Butyl, n- oder i-Pentyl; außerdem n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl und n-Hexadecyl und n-Octadecyl sowie die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon; sowie entsprechende Reste, in denen die Kohlenstoffkette eine oder mehrere Etherbrücken aufweist;

30

(3) einen C_2 - C_{18} -Alkenylrest; als Beispiele für geeignete Alkenylreste sind die ein- oder mehrfach, vorzugsweise einfach oder zweifach ungesättigten Analoga oben genannter Alkylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen zu nennen, wobei die Doppelbindung in beliebiger Position der Kohlenstoffkette liegen kann;

35

(4) einen C₄-C₁₈-Cycloalkylrest; als Beispiele sind zu nennen Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, sowie die mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylresten substituierten Analoga davon; wobei die C₁-C₄-Alkylreste z.B. ausgewählt sind unter Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, n-, i-, sec.- oder tert.-Butyl;

5

(5) einen C₁-C₁₈-Alkyl-aryl-Rest; wobei die C₁-C₁₈-Alkyl-Gruppe wie oben definiert ist und die Aryl-Gruppe abgeleitet ist von ein- oder zweikernigen kondensierten oder nicht-kondensierten 4-bis 7-gliedrigen, insbesondere 6-gliedrigen aromatischen oder hetero-aromatischen Gruppen, wie Phenyl, Pyridyl, Naphtyl und Biphenylyl.

10

(6) einen C₂-C₁₈-Alkenyl-aryl-Rest; wobei die C₂-C₁₈-Alkenyl-Gruppe wie oben definiert ist und die Aryl-Gruppe wie oben definiert ist;

15

(7) einen Hydroxy-C₁-C₁₈-alkyl-Rest; wobei dieser den ein- oder mehrfach, vorzugsweise einfach, insbesondere einfach terminal, hydroxylierten Analoga obiger C₁-C₁₈-Alkyl-Reste entspricht; wie z.B. 2-Hydroxyethyl und 3-Hydroxypropyl;

20

(8) einen gegebenenfalls hydroxylierten Poly(oxyalkyl)-Rest, welcher erhältlich ist durch Alkoxylierung des N-Atoms mit 2 bis 10 C₁-C₄-Alkoxygruppen, wobei einzelne Kohlenstoffatome gegebenenfalls weitere Hydroxylgruppen tragen können. Bevorzugte Alkoxygruppen umfassen Methoxy-, Ethoxy- und n-Propoxygruppen;

(9) einen Polyalkylenpolyaminrest der Formel

25



worin

30

m einen ganzzahligen Wert von 0 bis 5 bedeutet, Z für H oder C₁-C₆-Alkyl steht und C₁-C₆-Alkyl für Reste wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, n-, i-, sec.- oder tert.-Butyl, n- oder i-Pentyl; außerdem n-Hexyl steht; und C₁-C₆-Alkylen für die entsprechenden verbrückten Analoga dieser Reste steht;

(10) einen Polyalkyleniminrest, aufgebaut aus 1 bis 10 C₁-C₄-Alkyleniminingruppen, insbesondere Ethyleniminingruppen;

35

(11) oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten 5 bis 7-gliedrigen, gegebenenfalls mit ein bis drei C₁-C₄-Alkylresten substituierten heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls ein weiteres Ringheteroatom, wie O oder N trägt.

5

Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel HNR¹R² sind:

- Ammoniak

10 - primäre Amine, wie Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, iso-Butyl-amin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Cyclopentylamin und Cyclohexylamin; sowie primäre Amine der Formel CH₃-O-C₂H₄-NH₂, C₂H₅-O-C₂H₄-NH₂, CH₃-O-C₃H₈-NH₂, C₂H₅-O-C₃H₈-NH₂, n-C₄H₉-O-C₄H₈-NH₂, HO-C₂H₄-NH₂, HO-C₃H₈-NH₂ und HO-C₄H₈-NH₂;

15

- sekundäre Amine, wie z.B. Dimethylamin, Diethylamin, Methyl-ethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Diisobutylamin, Di-sek.-butylamin, Di-tert.-butylamin, Di-pentylamin, Dihexylamin, Dicyclopentylamin, Dicyclohexylamin und Diphenylamin; sowie sekundäre Amine der Formel (CH₃-O-C₂H₄)₂NH, (C₂H₅-O-C₂H₄)₂NH, (CH₃-O-C₃H₈)₂NH, (C₂H₅-O-C₃H₈)₂NH, (n-C₄H₉-O-C₄H₈)₂NH, (HO-C₂H₄)₂NH, (HO-C₃H₈)₂NH und (HO-C₄H₈)₂NH;

20

- heterozyklische Amine, wie Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin und Piperazin sowie deren substituierte Derivate, wie N-C₁-C₆-Alkylpiperazine und Dimethylmorpholin.

25

- Polyamine, wie z.B. C₁-C₄-Alkylendiamine, Di-C₁-C₄-alkylentriamine, Tri-C₁-C₄-alkylentetramine und höhere Analoga;

- Polyethylenimine, bevorzugt Oligoethylenimine, bestehend aus 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 Ethylenimineinheiten. Besondere Beispiele für geeignete Polyamine und Polyimine sind n-Propylendiamin, 1,4-Butandiamin, 1,6-Hexandiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin und Polyethylenimine, sowie deren Alkylierungsprodukte, wie z.B. 3-(Dimethylamino)-n-propyl-amin, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N-Diethylethylendiamin und N,N,N',N'-Tetramethyldiethylentriamin. Ebenfalls geeignet ist

30 Ethylendiamin.

35

B) Das Lösungsmittel

Das in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltene Lösungsmittel ist insbesondere das bei der Polyalkenamin-Herstellung eingesetzte Prozesslösungsmittel, ausgewählt unter linearen, verzweigten, oder cyclischen, im wesentlichen gesättigten C₆-C₂₀-, vorzugsweise C₈-C₁₆-, insbesondere C₁₀-C₁₄-Kohlenwasserstoffen und Gemischen davon. Insbesondere fallen unter diese Definition n- und i-Paraffine dieser Kettenlänge sowie aus der Erdöl-Naphthen-Fraktion abgeleitete cyclische Verbindungen mit dieser Kohlenstoffzahl.

10

Gewöhnlich handelt es sich bei den eingesetzten paraffinischen oder naphthenischen Lösungen nicht um Reinsubstanzen sondern um Stoffgemische.

Insbesondere ist das Lösungsmittel ausgewählt unter

- 15 L1) wenigstens einem n- oder iso-C₁₀-C₁₄-Paraffin,
L2) einem C₁₀-C₁₄-Naphthen,
oder Gemischen davon, wobei L1 und L2 in einem Mischungsverhältnis von 10:90 bis 90:10 enthalten sein können.

- 20 Als nichtlimitierende Beispiele für geeignete paraffinische Lösungsmittel sind solche zu nennen die unter der Handelsbezeichnung MIHAGOL von BP Deutschland erhältlich sind. Insbesondere ist dabei MIHAGOL M zu nennen, mit einem n-Paraffinanteil von mindestens 99 Gew.-%, welches in überwiegenden Anteilen Paraffine mit einer Kettenlänge von 11, 12 und 13 C-Atomen umfasst und Nebenanteile von C₁₄ und C₉ Paraffinen oder kurzkettigeren Paraffinen enthält.

25

- Als nichtlimitierende Beispiele für geeignete naphthenische Lösungsmittel sind solche zu nennen, die unter der Handelsbezeichnung LIAV von FORTUM OIL AND GAS erhältlich sind. Insbesondere ist dabei NESSOL LIAV 230 zu nennen welches in überwiegenden Anteilen gesättigte cyclische Aliphaten mit einer Kohlenstoffzahl von 10 bis 14 umfasst.

30

- Die Lösungsmittel oder Gemische davon werden in einer Menge eingesetzt, die ausreicht, der Formulierung das oben beschriebene vorteilhafte Tieftemperatur-Verhalten zu verleihen.

35

C) Herstellung der Formulierung

Die Herstellung der Polyalkenamin-Formulierung entspricht vorzugsweise im Wesentlichen der Synthese des Polyalkenamins. Dieses soll anhand der Synthese eines Polyisobutenamins näher erläutert werden. Die Herstellung erfolgt analog zu dem in EP-A-0244 616 oder 0 277 345 beschriebenen Verfahren, worauf hiermit ausdrücklich Bezug
5 genommen wird.

Dazu wird Polyisobuten in Gegenwart eines Rhodium- oder Cobalt-Katalysators, wie z.B. Rhodiumdicarbonylacetylacetonat, in Gegenwart von CO und Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 200°C und einem CO/Wasserstoff-Druck von bis zu 600 bar hydroformyliert und anschließend eine hydrierende Aminierung des gebildeten Oxoprodukts (Alkohol und/oder Aldehyd) mit der gewünschten Stickstoffverbindung, wie z.B. Ammoniak, durchgeführt. Die Aminierung wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 80 bis 200 °C und Drucken von bis zu 600 bar durchgeführt. Vor
10 Beginn der Reaktion setzt man dem Polyisobuten ein Lösungsmittel des oben beschriebenen Typs in einer Menge zu, die ausreicht, um das gewünschte Tieftemperaturverhalten des Amin-Endprodukts in dem Lösungsmittel einzustellen.

D) Weitere Additivkomponenten

20

Die erfindungsgemäßen Polyalkenamin-Formulierungen können den zu additivierenden Kraft- oder Schmierstoffen einzeln oder im Gemisch mit weiteren wirksamen Additivkomponenten (Co-Additive) zugesetzt werden.

25 Als Beispiele können von den obigen Polyalkenaminen verschiedene Additive mit Detergenswirkung und/oder mit Ventilsitzverschleiß-hemmender Wirkung (im folgenden bezeichnet als Detergensadditive) genannt werden. Dieses Detergensadditiv besitzt mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung
30 ausgewählt aus:

(a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen;

35

- (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;
- (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
- (f) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;
- (g) Carbonsäureestergruppen;
- (h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen; und/oder
- (i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen;

20

Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergensadditiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (Mn) von 85 bis 20,000, insbesondere von 113 bis 10,000, vor allem von 300 bis 5000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (a), (c), (h) und (i), kommen der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylrest mit jeweils Mn = 300 bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 700 bis 2300, in Betracht.

30

Als Beispiele für obige Gruppen von Detergensadditiven seien die folgenden genannt:

35

Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Po-

lyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der beta-und gamma-Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier Amine, wie z.B. Ammoniak, Monoamine oder Polyamine, wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A-94/24231 beschrieben.

10

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-97/03946 beschrieben sind.

15

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgender Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A-196 20 262 beschrieben sind.

20

Nitrogruppen (b), ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-96/03367 und WO-A-96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z.B. alpha,beta-Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z.B. alpha-Nitro-beta-hydroxypolyisobuten) dar.

25

Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A-476 485 beschrieben sind.

30

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C₂-C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A-307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A-87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

10

Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A-639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

15

Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutanolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

25

Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie insbesondere in DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw.- polyole eig-

30

35

nen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

5

Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A-4 849 572 beschrieben.

15

Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A-831 141 beschrieben.

20

25 Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

Trägeröle und weitere Komponenten:

30

Die erfindungsgemäßen Additiv-Formulierungen können darüber hinaus mit noch weiteren üblichen Komponenten und Additiven kombiniert werden. Hier sind in erster Linie Trägeröle ohne ausgeprägte Detergenswirkung zu nennen.

Geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin oder Naphtha, Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 - 2000; aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500°C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

10

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare synthetische Trägeröle sind ausgewählt unter: Polyolefinen (Polyalphaolefine oder Polyinternalolefine), (Poly)estern, (Poly)alkoxylaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.

15

Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit $M_n = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy- C_2 - C_4 -alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C_2 - C_{60} -Alkanolen, C_6 - C_{30} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - C_{30} -alkylaminen, C_1 - C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EPA-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly- C_2 - C_6 -Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

20

25

30

Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren

35

können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Isotridecanols, wie z.B. Di-(n- oder Iso-tridecyl)-phthalat.

Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise beschrieben in DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DE-A-43 09 074, EP-A-0 452 328 und EP-A-0 548 617, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, wie z.B. etwa 5 bis 30, C₃-C₆-Alkylenoxideinheiten, wie z.B. ausgewählt unter Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und i-Butylenoxid-Einheiten, oder Gemischen davon. Nichtlimitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C₆-C₁₈-Alkylrest steht. Als bevorzugte Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol.

Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A-10 102 913.6 beschrieben sind

Weitere übliche Additive sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten im Falle von Buntmetallkorrosionsschutz; Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure; Demulgatoren; Antistatikmittel; Metallocene wie Ferrocen; Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl; Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl; sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

Die Komponenten bzw. Additive können dem Kraft- oder Schmierstoff einzeln oder als vorher zubereitetes Konzentrat (Additivpaket) zusammen mit dem erfindungsgemäßen Polyalkenamin-Formulierungen zugegeben werden.

- 5 Die genannten Detergensadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) werden dem Kraftstoff üblicherweise in einer Menge von 10 bis 5000 Gew.-ppm, insbesondere 50 bis 1000 Gew.-ppm, zugegeben. Die sonstigen erwähnten Komponenten und Additive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt.

10 E) Kraft- und Schmierstoffe

Die erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen sind in allen herkömmlichen Ottokraftstoffen, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl. 1990, Band A16, S. 719 ff. beschrieben sind, verwendbar. Weiterhin sind sie
15 zur Additivierung von Dieselmotorkraftstoff, Kerosin und Jet-Treibstoff brauchbar.

Zum Beispiel ist die Verwendung in einem Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 60, wie z.B. maximal 42 Vol.-% und einem Schwefelgehalt von maximal 2000, wie z.B. maximal 150 Gew.-ppm möglich.

20

Der Aromatengehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 10 bis 50, wie z.B. 30 bis 42 Vol.-%, insbesondere 32 bis 40 Vol.-%. Der Schwefelgehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 2 bis 500, wie z.B. 5 bis 150 Gew.-ppm, oder 10 bis 100 Gew.-ppm.

25

Weiterhin kann der Ottokraftstoff beispielsweise einen Olefingehalt bis zu 50 Vol.-%, wie z.B. von 6 bis 21 Vol.-%, insbesondere 7 bis 18 Vol.-%; einen Benzolgehalt von bis zu 5 Vol.-%, wie z.B. 0,5 bis 1,0 Vol.-%, insbesondere 0,6 bis 0,9 Vol.-% und/oder einen Sauerstoffgehalt von bis zu 25 Gew.-%, wie z.B. bis zu 10 Gew.-% oder 1,0 bis 2,7
30 Gew.-%, insbesondere von 1,2 bis 2,0 Gew.-%, aufweisen.

Insbesondere können solche Ottokraftstoffe beispielhaft genannt werden, welche gleichzeitig einen Aromatengehalt von maximal 38 Vol.-%, einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, einen Schwefelgehalt von maximal 50 Gew.-ppm, einen Benzolgehalt
35 von maximal 1,0 Vol.-% und einen Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-% aufweisen.

Der Gehalt an Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff kann über einem weiten Bereich variieren. Beispiele typischer maximaler Gehalte sind für Methanol 15 Vol.-%, für Ethanol 65 Vol.-%, für Isopropanol 20 Vol.-%, für tert.-Butanol 15 Vol.-%, für Isobutanol 20 Vol.-% und für Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 30 Vol.-%.

5

Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 37°C).

10

Die ROZ des Ottokraftstoffes beträgt in der Regel 75 bis 105. Ein üblicher Bereich für die entsprechende MOZ liegt bei 65 bis 95.

Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

15

Beispiele für erfindungsgemäß additivierbare Schmierstoffe umfassen Öle und Fette für Kraftfahrzeuge oder Antriebsaggregate, wie insbesondere Motorenöle, Getriebeöle und Turbinenöle üblicher Zusammensetzung und Spezifikation.

20

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben:

Experimenteller Teil:

25

Herstellungsbeispiel 1: Herstellung einer Polyisobutenamin-Formulierung mit verbessertem Cloud Point.

30

Polyisobutenamin (PIBA) hergestellt gemäß EP-A- 0 244 616 wird in dem dort in Beispiel 1 angegebenen Mischungsverhältnis von PIBA / Lösungsmittel (62,5 :37,5 Gew.-Teile) mit MIHAGOL M versetzt.

In gleicher Weise wurde eine erfindungsgemäße Formulierung hergestellt, wobei jedoch ein Mischung von 66,7 Teilen PIBA und 33,3 Teilen MIHAGOL M verwendet wurde.

Cloud Point und Pour Point wurden für beide Formulierungen gemessen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle A zusammengefasst:

Tabelle A

	Stand der Technik	Erfindung
Cloud Point	-27,6°C	-29,4 °C
Pour Point	-27 °C	-27 °C

5

Überraschenderweise konnte erfindungsgemäß eine signifikante Verbesserung im Cloud Point erzielt werden.

Herstellungsbeispiel 2: Herstellung einer Polyisobutenamin-Formulierung mit verbesserten Tieftemperatureigenschaften.

10

500 g of Polyisobuten mit einem Molekulargewicht Mn von 1000, 269,2 g eines Lösungsmittels aus (80 Gew.-% MIHAGOL M und 20 Gew.-% LIAV 230) sowie 2,8 g Cobaltoctacarbonyl werden 5 h bei 185 °C in einem 2,5 l Hubrührautoklaven unter Rühren bei 280 bar CO/H₂ 1:1 erhitzt. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der Katalysator mit 400 ml 10%-iger wässriger Essigsäure entfernt und das Gemisch neutral gewaschen. Das resultierende Oxoprodukt wird mit 1 l Ammoniak, 300 g Ethanol und 100 g Raney-Cobalt in einem 5 l Rollautoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 200 bar bei 180 °C 5 h behandelt. Nach Abkühlen des Gemischs wird der Katalysator abfiltriert, überschüssiger Ammoniak abgedampft und das Lösungsmittel abdestilliert.

15

20

25

Das verwendete Polyisobuten ist ein hochreaktives Polyisobuten gemäß DE-A-2,702,604 mit einem Anteil terminaler Doppelbindungen von mehr als 70 Mol-%.

30

Das auf diese Weise hergestellte verbesserte Polyisobutenamin („PIBA neu“, PIBA-Anteil 65 Gew.-%) wurde mit einer bekannten PIBA Formulierung („PIBA alt“), hergestellt gemäß EP-A-0 244 616 (PIBA-Anteil 53 Gew.-%), hinsichtlich Pour Point und Lagerstabilität bei -10 bzw. -35 °C verglichen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle B zusammengefasst.

Tabelle B

	PIBA alt	PIBA neu
Pour Point	-30 °C	-33 °C
Lagerstabilität bei		
-10 °C	klar, flüssig	klar, flüssig
-35 °C	kristalline Ausfällungen	klar, flüssig, kein Niederschlag

Für das erfindungsgemäße Produkt konnte somit eine überraschend deutliche Verbesserung im Pour Point sowie in der Lagerstabilität erzielt werden.

5

Herstellungsbeispiel 3: Herstellung einer Polyisobutenamin-Formulierung mit verbesserten Tieftemperatureigenschaften

Herstellungsbeispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch als Lösungsmittel MIHAGOL M bzw. LIAV 230 in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen eingesetzt wurden. Das Mischungsverhältnis Polyisobutenaminpolymer zu Lösungsmittel im Reaktionsendprodukt beträgt 66:34. Pour Point und Lagerstabilität des erhaltenen Produktes wurden für die verschiedenen Ansätze bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle C zusammengefasst:

15

Tabelle C

Verhältnis ¹⁾ Mihagol : LIAV	100 : 0	80 : 20	70 : 30	50 : 50	0 : 100
Pour Point	-27 °C	-33 °C	-36 °C	-39 °C	-51 °C
Lagerstabilität bei -35 °C	viel kristalline Ausfällungen	wenig kristalline Ausfällungen	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig

¹⁾ Gewichtsverhältnis

Die Ergebnisse zeigen, dass durch geeignete Variation des Lösungsmittels weitere überraschend signifikante Verbesserungen der Lagerstabilität ermöglicht werden.

20

Patentansprüche

1. Polyalkenamin-Formulierung, umfassend wenigstens ein Polyalkenamin in einem Lösungsmittel, wobei die Formulierung wenigstens eine der folgenden Tieftem-
5 peratureigenschaften aufweist:
- a) Cloud Point kleiner oder gleich -28°C
 - b) Pour Point kleiner oder gleich -27°C ; und/oder
 - c) im wesentlichen keine kristallinen Ausfällungen nach Lagerung bei einer Temperatur im Bereich von etwa -10 bis -40°C .
- 10 2. Formulierung nach Anspruch 1, mit einem Pour Point im Bereich von etwa -27 bis -55°C und/oder einem Cloud Point im Bereich von etwa -28 bis -51°C .
- 15 3. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel eine Dichte (15°C) im Bereich von etwa 650 bis 900 kg/m^3 und /oder eine Viskosität (20°C) im Bereich von etwa $1,0$ bis $5,0\text{ mm}^2/\text{s}$ aufweist.
- 20 4. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel ausgewählt ist unter linearen, verzweigten oder cyclischen, im wesentlichen gesättigten C_6 - C_{20} -Kohlenwasserstoffen und Gemischen davon.
- 25 5. Formulierung nach Anspruch 2, wobei das Lösungsmittel ausgewählt ist unter
L1) wenigstens einem n- oder iso- C_{10} - C_{14} -Paraffin,
L2) wenigstens einem C_{10} - C_{14} -Naphthen,
oder Gemischen davon.
6. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei L1 und L2 in einem Mischungsverhältnis von $10:90$ bis $90:10$ enthalten sind.
- 30 7. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Polyalkenteil des Polyalkenamins das Polymerisationsprodukt von gleichen oder verschiedenen, geradkettigen oder verzweigten C_2 - C_6 -Olefin-Monomeren ist.
- 35 8. Formulierung nach Anspruch 7, wobei das Polyalken ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von etwa 200 bis 10.000 aufweist.
9. Formulierung nach Anspruch 8, wobei das Polyalken von i-Buten oder einem i-Buten-haltigen Monomergemisch abgeleitet ist.
- 40 10. Formulierung nach Anspruch 9, wobei das Polyalken ein Polyisobuten (PIB) ist.

11. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyalkenamin ein Polyisobutenamin (PIBA) ist, das von einem Polyisobuten mit wenigstens einer der folgenden Eigenschaften abgeleitet ist:
- 5
- a) Anteil an Vinyliden-Doppelbindungen von mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf Polyisobuten;
 - b) Polyisobutenpolymergerüst aus mindestens 85 Gew.-% Isobuteneinheiten;
 - 10 c) Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 7.
12. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyalkenamin das Reaktionsprodukt eines Polyalkens mit einem Amin der folgenden allgemeinen Formel I ist
- 15
- $$\text{HNR}^1\text{R}^2 \quad (\text{I})$$
- worin
- R¹ und R² unabhängig voneinander für H, einen C₁-C₁₈-Alkyl-, C₂-C₁₈-Alkenyl-, C₄-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkyl-aryl-, Hydroxy-C₁-C₁₈-alkyl-, Poly(oxyalkyl)-, Polyalkylenpolyamin- oder einen Polyalkyleniminrest stehen; oder zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind, für einen heterocyclischen Ring stehen.
- 20
13. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man als PIBA das Reaktionsprodukt der Hydroformylierung und anschließenden reduktiven Aminierung von reaktivem PIB verwendet.
- 25
14. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel das Prozesslösungsmittel der Hydroformylierung und anschließenden reduktiven Aminierung von reaktivem PIB ist.
- 30
15. PIBA-Formulierung, enthaltend PIBA in einem Gemisch, umfassend ein Lösungsmittel gemäß der Definition in einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei PIBA in einem Anteil von wenigstens etwa 63 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, enthalten ist.
- 35
16. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, umfassend in einer Hauptmenge eines Kraft- oder Schmierstoffs einen wirksamen Anteil einer Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
- 40

17. Verwendung einer Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 15
- 5 a) als Additiv für Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen,
 oder
 b) als Additiv für Drucktinten.
18. Verwendung nach Anspruch 17 als Additiv zur Verbesserung der Einlasssystem-
 reinigenden Wirkung eines Ottokraftstoffs.
- 10 19. Additivpaket, umfassend eine Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
 gegebenenfalls in Kombination mit wenigstens einem weiteren Co-Additiv.
- 15 20. Verwendung eines Lösungsmittels L1, L2 oder Gemisches von L1 und L2 gemäß
 der Definition nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Verbesserung des Tieftem-
 peraturverhaltens von PIBA.
- 20 21. Verfahren zur Herstellung einer Polyalkenamin-Formulierung nach einem der
 Ansprüche 1 bis 15, wobei man
- a) ein Polyalken gemäß der Definition in einem der Ansprüche 7
 bis 11 in einem Lösungsmittel gemäß der Definition in einem der
 Ansprüche 3 bis 6 löst;
- b) die Lösung in an sich bekannter Weise in Gegenwart von CO
 und H₂ hydroformyliert; und
- 25 c) das dabei erhaltenen Oxoprodukt in Gegenwart eines Amins
 gemäß obiger Formel I hydrierend aminiert.
- 30 22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei man in Stufe a) eine Lösung herstellt, deren
 Lösungsmittelanteil höchstens 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der
 'Lösung beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/003425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/26 C08F8/30 C10L1/22 C10M149/12 C10M133/54
C10M141/06 C10L10/06 C09D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C10L C10M C09D C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/47698 A (BASF AG ; POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 17 August 2000 (2000-08-17) claims; examples 1,2	1-5, 7-13, 15-19
X	WO 01/85874 A (BASF AG ; POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 15 November 2001 (2001-11-15) page 4, line 13 - page 5, line 33 page 11, lines 35-43; tables 1,2 page 13; table 3 claims	1-5, 7-13, 15-19
X	WO 97/23586 A (GEISSLER BERNHARD ; KNEUPER HEINZ JOSEF (DE); BASF AG (DE); LANGGUTH E) 3 July 1997 (1997-07-03) claims; examples	1-5, 7-14,21
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2004

Date of mailing of the international search report

14/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003425

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 244 616 A (BASF AG) 11 November 1987 (1987-11-11) cited in the application claims; examples; table page 5, lines 15-23 -----</p>	<p>1-5, 7-19,21, 22</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003425

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0047698	A	17-08-2000	DE 19905211 A1 AU 766424 B2 AU 3422000 A BR 0008087 A CA 2359723 A1 CZ 20012854 A3 EE 200100420 A WO 0047698 A1 EP 1155102 A1 EP 1277828 A2 HR 20010661 A1 HU 0200270 A2 JP 2002536531 T NO 20013864 A NZ 513306 A PL 349860 A1 SK 10852001 A3 TR 200102283 T2 ZA 200107409 A	10-08-2000 16-10-2003 29-08-2000 06-11-2001 17-08-2000 15-05-2002 16-12-2002 17-08-2000 21-11-2001 22-01-2003 30-04-2003 29-05-2002 29-10-2002 08-08-2001 31-01-2003 23-09-2002 04-06-2002 21-12-2001 09-09-2002
WO 0185874	A	15-11-2001	DE 10021936 A1 AU 6592501 A BR 0110543 A CA 2406762 A1 CZ 20023608 A3 EE 200200624 A WO 0185874 A2 EP 1278814 A2 HU 0301874 A2 JP 2003532783 T NO 20025285 A NZ 521875 A SK 15502002 A3 US 2003140552 A1	08-11-2001 20-11-2001 01-04-2003 17-10-2002 18-06-2003 15-06-2004 15-11-2001 29-01-2003 28-08-2003 05-11-2003 04-11-2002 28-05-2004 02-05-2003 31-07-2003
WO 9723586	A	03-07-1997	DE 19548145 A1 AT 182358 T AU 1195797 A DE 59602503 D1 WO 9723586 A1 EP 0877782 A1 ES 2135948 T3 GR 3031014 T3 JP 2000502730 T US 6099602 A	26-06-1997 15-08-1999 17-07-1997 26-08-1999 03-07-1997 18-11-1998 01-11-1999 31-12-1999 07-03-2000 08-08-2000
EP 0244616	A	11-11-1987	DE 3611230 A1 DE 3763421 D1 DK 170087 A EP 0244616 A2 JP 7103385 B JP 62241992 A JP 2696076 B2 JP 8100188 A NO 871393 A ,B, US 4832702 A	08-10-1987 02-08-1990 05-10-1987 11-11-1987 08-11-1995 22-10-1987 14-01-1998 16-04-1996 05-10-1987 23-05-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003425

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L23/26 C08F8/30 C10L1/22 C10M149/12 C10M133/54
C10M141/06 C10L10/06 C09D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C10L C10M C09D C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/47698 A (BASF AG ; POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 17. August 2000 (2000-08-17) Ansprüche; Beispiele 1,2	1-5, 7-13, 15-19
X	WO 01/85874 A (BASF AG ; POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 15. November 2001 (2001-11-15) Seite 4, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 33 Seite 11, Zeilen 35-43; Tabellen 1,2 Seite 13; Tabelle 3 Ansprüche	1-5, 7-13, 15-19
X	WO 97/23586 A (GEISSLER BERNHARD ; KNEUPER HEINZ JOSEF (DE); BASF AG (DE); LANGGUTH E) 3. Juli 1997 (1997-07-03) Ansprüche; Beispiele	1-5, 7-14,21

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 244 616 A (BASF AG) 11. November 1987 (1987-11-11) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele; Tabelle Seite 5, Zeilen 15-23 -----	1-5, 7-19,21, 22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003425

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0047698	A	17-08-2000	DE	19905211 A1	10-08-2000
			AU	766424 B2	16-10-2003
			AU	3422000 A	29-08-2000
			BR	0008087 A	06-11-2001
			CA	2359723 A1	17-08-2000
			CZ	20012854 A3	15-05-2002
			EE	200100420 A	16-12-2002
			WO	0047698 A1	17-08-2000
			EP	1155102 A1	21-11-2001
			EP	1277828 A2	22-01-2003
			HR	20010661 A1	30-04-2003
			HU	0200270 A2	29-05-2002
			JP	2002536531 T	29-10-2002
			NO	20013864 A	08-08-2001
			NZ	513306 A	31-01-2003
			PL	349860 A1	23-09-2002
			SK	10852001 A3	04-06-2002
			TR	200102283 T2	21-12-2001
			ZA	200107409 A	09-09-2002
WO 0185874	A	15-11-2001	DE	10021936 A1	08-11-2001
			AU	6592501 A	20-11-2001
			BR	0110543 A	01-04-2003
			CA	2406762 A1	17-10-2002
			CZ	20023608 A3	18-06-2003
			EE	200200624 A	15-06-2004
			WO	0185874 A2	15-11-2001
			EP	1278814 A2	29-01-2003
			HU	0301874 A2	28-08-2003
			JP	2003532783 T	05-11-2003
			NO	20025285 A	04-11-2002
			NZ	521875 A	28-05-2004
			SK	15502002 A3	02-05-2003
			US	2003140552 A1	31-07-2003
WO 9723586	A	03-07-1997	DE	19548145 A1	26-06-1997
			AT	182358 T	15-08-1999
			AU	1195797 A	17-07-1997
			DE	59602503 D1	26-08-1999
			WO	9723586 A1	03-07-1997
			EP	0877782 A1	18-11-1998
			ES	2135948 T3	01-11-1999
			GR	3031014 T3	31-12-1999
			JP	2000502730 T	07-03-2000
			US	6099602 A	08-08-2000
EP 0244616	A	11-11-1987	DE	3611230 A1	08-10-1987
			DE	3763421 D1	02-08-1990
			DK	170087 A	05-10-1987
			EP	0244616 A2	11-11-1987
			JP	7103385 B	08-11-1995
			JP	62241992 A	22-10-1987
			JP	2696076 B2	14-01-1998
			JP	8100188 A	16-04-1996
			NO	871393 A ,B,	05-10-1987
			US	4832702 A	23-05-1989